

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1160

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 J 7/00

// C 0 8 L 79:00

識別記号

CFG

序内整理番号

7258-4F

9285-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平3-20103

(22)出願日

平成3年(1991)2月13日

(71)出願人 000219266

東レ・デュポン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72)発明者 武田 正明

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業所内

(72)発明者 赤松 孝義

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業所内

(72)発明者 岡 哲雄

滋賀県大津市園山一丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業所内

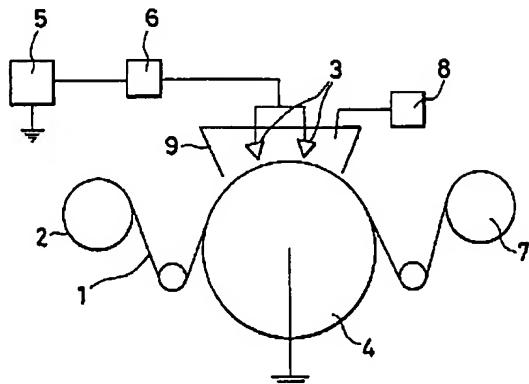
(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリイミド樹脂の表面改質方法

(57)【要約】

【構成】 ポリイミド樹脂の表面を改質するに際し、希ガスを少なくとも20モル%以上含有する、100~1000Torrのガス雰囲気下で、高さの2乗と底面の面積の比が0.04~5.1の金属性突起を、0.25個/cm<sup>2</sup>~4個/cm<sup>2</sup>有する金属性高圧印加電極と、この電極の突起部と対向して配置された、表面を誘電体で被覆した、被処理物を支持する対向電極との間に、高電圧を印加して形成される放電で処理するポリイミド樹脂の表面改質方法。

【効果】 特定の電極を用いることで安定した放電が得られ、その結果、ポリイミド樹脂の表面を均一に処理できる。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド樹脂の表面を改質するに際し、希ガスを少なくとも20モル%以上含有する、100～1000Torrのガス雰囲気下で、高さbの2乗と底面の面積aの比( $b^2/a$ )が0.04～5.1の範囲にある金属性突起を、0.25個/cm<sup>2</sup>から4個/cm<sup>2</sup>の範囲で有する金属性高圧印加電極と、この電極の突起部と対向して配置された、表面を誘電体で被覆した、被処理物を支持する対向電極との間に、高電圧を印加して形成される放電で処理することを特徴とするポリイミド樹脂の表面改質方法。

【請求項2】 高圧印加電極の突起の高さが2～30mmであることを特徴とする請求項1記載のポリイミド樹脂の表面改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリイミドフィルムなどのポリイミド樹脂の表面改質方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリイミド樹脂は、高耐熱性・高絶縁性を有するため、広範に使用されているが、その表面の接着性が乏しいことが常に問題となっており、コロナ放電処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理、ケミカルエッチング処理など種々な表面改質技術が検討されている。

【0003】 例えば特開昭61-141532号公報には、芳香族ポリイミドフィルムを低温プラズマ処理により改質する技術が提案されている。この技術は3×10<sup>-3</sup>～3Torr、好ましくは0.01～1Torrの低圧力下において発生する放電によって処理するものであり、この方法は、容易に安定した放電であるグロー放電が形成されるため、安定した品質の表面改質がなされる利点がある。しかしながら、この低温プラズマ処理による方法は、低圧力雰囲気域を形成する必要があるため、真空容器および大きな排気設備を必要とし、著しくコスト高になるうえ、所定の圧力雰囲気の調節あるいは条件変更などに長時間を要するなどの問題があるため、処理費用がかさむ等の難点がある。

【0004】 これに対して、真空容器および大きな排気設備を必要としないプラズマ処理方法として、少なくとも20モル%以上の希ガス類元素を含有する、100～1000Torrのガス雰囲気中において、高分子フィルムを支持する誘電体を被覆した電極とこれと対向するやはり誘電体で被覆した電極との間に印加された高電圧によって形成される放電によって、耐熱性高分子フィルムを処理する方法が知られている(特開平1-138242号)。

【0005】 この方法では、真空を用いないため、装置的には有利であるが、高圧印加電極も誘電体で被覆され

ているので、中間のサポートができず、広幅の電極では、自重で電極がたわみ、被処理物を支持する対向電極との距離の精度が悪くなり、均一な処理ができないくなるという問題がある。一方金属棒などを高圧印加電極として用いると、中間サポート等は容易であるが、たとえ対向電極との平行度がよくても、放電が1、2点に集中して、やはり均一な処理ができないという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたものであり、その目的は、安定した品質を与えるポリイミド樹脂の表面改質方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、ポリイミド樹脂の表面を改質するに際し、希ガスを少なくとも20モル%以上含有する、100～1000Torrのガス雰囲気下で、高さbの2乗と底面の面積aの比( $b^2/a$ )が0.04～5.1の範囲にある金属性突起を、0.25個/cm<sup>2</sup>から4個/cm<sup>2</sup>の範囲で有する金属性高圧印加電極と、この電極の突起部と対向して配置された、表面を誘電体で被覆した、被処理物を支持する対向電極との間に、高電圧を印加して形成される放電で処理することを特徴とするポリイミド樹脂の表面改質方法により達成される。

【0008】 本発明で用いられるポリイミド樹脂の形態は特に限定されないが、特にフィルム状が好ましい。本発明における放電は、突起部を有する金属性高圧印加電極と、該電極の突起部と対向して設けられ、放電が形成される面が誘電体で被覆された被処理物を支持する対向電極との間で形成される。

【0009】 図2に本発明で用いられる高圧印加電極の好ましい一例の説明図を示す。図2において、高圧印加電極は、金属基体10と該金属基体10の片面に所定間隔で設けられた四角錐状の金属突起11、および反対面に配置された冷却用金属パイプ12によって構成されている。この例は金属パイプ12に冷媒を通して冷却するものであるが、本発明においては金属パイプ12を設けず、冷却は、金属基体10の内部に冷媒を流したりする構造とすることもできる。

【0010】 該金属基体上に形成される金属突起は特定の底面積および高さを有する突起構造を有するものであることが好ましく、その形状としては、例えば針状、円錐、三角錐、四角錐または半球などの形状のものが挙げられる。あるいはこれらの形状の金属突起と円柱などの柱状構造の金属突起を組合させて使用することもできる。これらの金属突起は図示のごとく、その底面を金属基体の片面側に接合固定される。

【0011】 本発明において金属基体の片面に形成される金属突起は、その底面の面積aに対する高さbの2乗 $b^2$ の比( $b^2/a$ )が、0.04～5.1の範囲にあるこ

とが重要であり、これにより、長尺の被処理物を大電力を投入して高速に処理した場合にも被処理物に熱ダメージを与えることがなく、しかも圧力100~1000Torrで安定した放電を維持することができるものである。

(b<sup>2</sup>/a)が、0.04未満ではアーケ放電が起き易く、(b<sup>2</sup>/a)が5.1を越えると金属突起先端部の冷却効率が低下し、被処理物に熱ダメージを与える。 (b<sup>2</sup>/a)が0.05から1.3の範囲であることが更に好ましい。また、放電ギャップを一定にするために、該金属突起の高さは0.5mm以下の寸法誤差で揃っていることが好ましく、その高さは2~30mmが好ましい。

【0012】金属基体上に配設される金属突起の密度は、処理ムラの防止および放電の均一性の点から0.25個/cm<sup>2</sup>から4個/cm<sup>2</sup>の範囲であることが重要である。該金属突起の密度は0.4個/cm<sup>2</sup>から2個/cm<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。金属突起の配置は特に限定されないが、図2に例示した如く、金属突起を一様に配列することが好ましい。特に、長尺の被処理物を走行させながら連続的に処理する場合は、被処理物の走行方向から見て、金属突起がなるべく隙間なく並んでいるように配置することが好ましい。

【0013】放電は、突起の先端と対向電極との間でのみ起こるので、広幅のフィルム等の処理を行なう時は、高圧印加電極の背面にサポートを設けてたわみ等を防止し、対向電極との距離を一定にして、均一な処理を行なうことができる。高圧印加電極の材質は、特に限定されず、真鍮、銅、鉄、SUS、アルミなどの金属が用いられる。被処理物を支持する対向電極の形状は、被処理物の形態に応じて選択されるが、フィルムなどの長尺物の場合は、ドラム状電極であることが好ましい。該対向電極の少なくとも放電が形成される面は誘電体で被覆することが重要であり、該誘電体の材質としては、ゴム、ガラス、セラミックスなどが挙げられ、その厚さは0.1mm~5mmであることが好ましい。

【0014】高圧印加電極と被処理物を支持する対向電極とは同数である必要はなく、むしろ、被処理物を支持する電極に対し、高圧印加電極を2個以上設けるのが好ましい。放電処理を行う雰囲気の圧力は、100~1000Torrの範囲であることが重要であり、100Torr未満では、高度の真空排気装置などが必要になり、また1000Torrを越えると放電が開始しにくくなる。より好ましくは600~900Torrの圧力範囲である。

【0015】該雰囲気のガス組成としては、希ガス元素を少なくとも20モル%含有していることが重要であり、そうすることにより、100~1000Torrのガス雰囲気中の放電でも、放電が通常の火花放電（コロナ放電）ではなく、真空下でのグロー放電に似た放電となり、火花放電に比べ多くの電力を放電に供給することができる。また、雰囲気ガス中には希ガス元素が50モル%以上含有されていることがさらに好ましく、使用され

る希ガス元素としてはHe、Ne、Ar、KrおよびXeなどが挙げられるが、Arが最も好ましい。希ガスに混合して使用できるガスとしては、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、有機物ガスなどが挙げられるが、これらに限定されない。該雰囲気のガス組成としては、酸素は好ましくなく、ガス導入系から導入するガスの組成として、酸素を積極的に添加することは避けるのが好ましい。また処理室内部の放電域付近の酸素濃度は、1vol%以下に保つのが好ましい。

【0016】高圧印加電極に印加する高電圧の周波数は20kHz~100MHzの範囲で選択するのが好ましい。20kHz未満では放電が開始にくく、100MHzを越える場合は整合をとることが困難である。より好ましい周波数は50kHz~500kHzである。被処理物を支持する電極は接地してもよいし、あるいは該電極を大地より浮かし、高電圧電源の高電圧電源との結線端子の対となる出力端子と結線してもよい。また当然のことながら、高電圧電源は整合回路をもっていることが好ましい。

【0017】処理強度としては、50W·min/m<sup>2</sup>以上の処理電力密度で処理するのがよく、より好ましくは100W·min/m<sup>2</sup>以上の処理電力密度で処理するのがよい。ここで処理電力密度とは出力を放電部分の幅（ドラム状電極の軸方向）と被処理物を支持する電極の移動速度で割った値である。次に本発明の方法を実施する装置の一例としてフィルムを処理する装置を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0018】図1において、ポリイミドフィルム1は送り出しロール2により放電処理部9へ送り出される。放電処理部9にはガス導入系8より、所定組成のガスが供給され、図示していない簡単な排気装置によって所定のガス圧力に維持される。フィルム1は放電処理部9において、高電圧電源5から整合トランス6を介して印加された高周波高電圧によって、高圧印加電極3と接続されたドラム状電極4（対向電極）との間で形成される放電によって処理された後、巻き取りローラ7に巻き取られる。

#### 【0019】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。また、接着力の測定は次のように行った。処理フィルムの処理面へ、熱硬化型のアクリル系接着剤、またはポリアミド系接着剤を塗布し、ラミネーターで銅箔と張り合わせた。

【0020】次いで、万能引張試験機（東洋ボールドウイン製“テンション”）を用いてフィルムと銅箔を90°方向に引きはがした時の接着力を測定した。接着力の値は、未処理のフィルムと銅箔との接着力を1.0とした時の相対値で表わした。

#### 実施例1

図1に示す装置で、図2に示すような構造の高圧印加電極で、正四角錐の形状を有する突起の高さが5mm、底面の1辺が10mmのもの ( $b^2/a = 0.25$ 、突起密度1個/cm<sup>2</sup> を3本用いて、厚さ25μmのポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製 "カブトン" 100H)を、760Torrのアルゴンガス雰囲気中でプラズマ処理した。また、電極の幅は300mm、フィルムの走行速度は1.5m/分、投入電力は1430Wとした。対向電極であるドラムの表面は10mm厚さのシリコンゴムで被覆したものを使用した。

【0021】放電は、高圧印加電極のすべての突起先端とドラム状電極との間でのみおこり、ドラム状電極上で均一に広がった。得られたフィルムの接着力を測定したところ、未処理のフィルムの2倍以上の強い接着力を示した。

#### 比較例1

高圧印加電極を、高さ13mm、底面の1辺が3mmのもの ( $b^2/a = 18.8$ 、突起密度11.1個/cm<sup>2</sup> を用いた以外は、実施例1と同じ放電処理を行なった。実施例1と同様の放電が得られたが、高圧印加電極の突起の先端が赤熱し、フィルムに熱収縮による凹凸が発生した。

#### 比較例2

高圧印加電極に、直径9mmの銅製の丸棒を用いた以外

は、実施例と同じ放電処理を行なった。放電は、ドラム状電極と高圧印加電極の距離の近い電極中央の1、2点でしか起こらず、その他の部分では、フィルムはまったく処理されなかった。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明は、ポリイミド樹脂の表面を、希ガスを少なくとも20モル%以上含有する、100~1000Torrのガス雰囲気下で放電処理するに際し、特定形状の高圧印加電極および誘電体で被覆した対向電極を用いたので、安定した放電が得られ、かつ均一な処理ができるという効果があるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

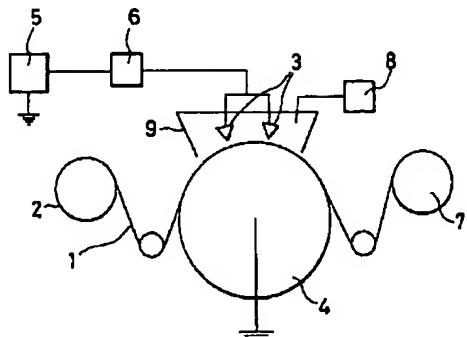
【図1】本発明で用いられる放電処理装置の側面配置図。

#### 【図2】高圧印加電極の説明図。

##### 【符号の説明】

1 フィルム	2 送り出しロール
3 高圧印加電極	4 ドラム状電極
5 高圧電源	6 整合トランス
7 卷取ロール	8 ガス導入系
9 放電処理部	10 金属基体
11 金属突起部	12 水冷用パイプ

【図1】



【図2】

